11) Numéro de publication:

0 032 338

A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 80401834.9

(51) Int. Ci.3: C 01 B 15/023

22 Date de dépôt: 19.12.80

30 Priorité: 14.01.80 FR 8000707

(43) Date de publication de la demande: 22.07.81 Bulletin 81/29

84 Etats contractants désignés: BE DE FR GB IT SE 71) Demandeur: OXYSYNTHESE 6, rue Cognacq-Jay F-75007 Paris(FR)

(72) Inventeur: Thirion, Pierre 15, Hameau du Manoir Noyarey F-38360 Sassenage(FR)

(4) Mandataire: Bouton Neuvy, Liliane et al, L'Air liquide, Société Anonyme pour L'Etude et L'Exploitation des Procédés Georges Claude 75, Quai d'Orsay F-75321 Paris Cedex 07(FR)

54 Procédé cyclique de production de peroxyde d'hydrogène.

(a) La présente invention concerne un procédé cyclique de production de peroxyde d'hydrogène comportant une réduction d'un composé quinonique, suivie d'une oxydation en hydroperoxyde, puis enfin une extraction à l'eau fournissant une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène.

Selon le procédé on introduit lors des phases d'oxydation et d'extraction, une solution aqueuse contenant un acide organophosphonique, tel l'acide diéthylène triamino pentaméthylènephosphonique. L'acide organophosphonique peut éventuellement être associé à l'acide nitrique ou un nitrate.

Ce perfectionnement du procédé diminue la corrosion lors des phases d'oxydation et d'extraction, et exerce une influence sur le rendement d'oxydation.

032 338

La présente invention concerne un procédé cyclique de production de peroxyde d'hydrogène.

5

10

15

20

25

30

35

Ce procédé cyclique consiste à hydrogéner une solution organique contenant une quinone, en hydroquinone; puis à oxyder par l'oxygène, ou par l'air, cette hydroquinone en hydroperoxyde de quinone; puis, enfin, à décomposer cette hydroperoxyde par l'eau, en une solution organique contenant la quinone régénérée. Cette dernière solution est alors réintroduite dans un nouveau cycle; hydrogénation, oxydation, extraction.

En pratique, la solution organique de quinones, appelée solution navette ou solution de travail, circule dans une série de trois appareils: un hydrogénateur, un oxydeur et une colonne d'extraction liquide-liquide. Le matériau constitutif de ces appareils est en général l'aluminium, mais l'acier inoxydable est également employé.

Comme dans la plupart des synthèses effectuées en milieu organique, à côté de la réaction principale, se développent des réactions secondaires. Ici donc, les réactions secondaires se présentent dans chacune des trois phases du procédé et le rendement global de ce dernier est le produit des rendements partiels de chaque opération.

Dans les deux dernières phases, oxydation et extraction, la présence des peroxydes et d'oxygène fait que ces réactions secondaires sont essentiellement des réactions d'oxydation des éléments constitutifs de la solution de travail et de décomposition des peroxydes. D'autre part, on remarque que la décomposition des peroxydes provoque une corrosion plus intense du métal constituant les parois des réacteurs et en particulier de l'aluminium.

Cette corrosion peut également induire d'autres réactions secondaires. Aussi a-t-on, dès l'origine du procédé, ajouté dans l'eau d'extraction des inhibiteurs de la décomposition du peroxyde d'hydrogène et de la corrosion de l'aluminium. Sont très couramment employés, le pyrophosphate de sodium comme stabilisant de la décomposition

de H_2O_2 et le nitrate d'ammonium comme passivant de l'aluminium.

5

10

15

20

25

30

35

Quant à l'oxydeur, l'absence apparente d'une phase aqueuse et la dessiccation due au flux d'air chaud (40 à 60° C) qui le parcourt, pourraient faire croire qu'il est à l'abri de la corrosion et de la décomposition. La pratique du procédé montre que ce n'est pas le cas ; la présence de sels minéraux et organiques, de sodium principalement, fait que sur sa paroi se dépose une solution saline concentrée cause d'une corrosion du métal liée à une décomposition des peroxydes.

On sait, notamment par le brevet français 1.405.861, que l'adjonction de stabilisant du peroxyde d'hydrogène et de passivant dans l'oxydeur présente un intérêt. Selon cet enseignement on procède à une introduction continue à très faible débit d'une solution aqueuse contenant du pyrophosphate de sodium et du nitrate d'ammonium dans la solution organique entrant dans l'oxydeur, mais aussi sortant de l'oxydeur, afin de protéger les installations annexes placées entre l'oxydeur et l'extracteur.

L'utilisation de pyrophosphate, à la fois sur l'oxydeur et l'extracteur, a donc représenté un perfectionnement très important dont l'aspect le plus remarquable a été la suppression du gel d'alumine contenu dans la solution aqueuse d'H₂O₂; gel entrainant le colmatage rapide de la barrière de filtration placée en aval de l'extraction sur cette solution. Avec le pyrophosphate, le gel d'alumine est remplacé sur les filtres par un dépôt granuleux de phosphate d'aluminium, beaucoup moins abondant, puisque la corrosion est fortement diminuée.

Cependant, l'ion pyrophosphate, P₂O₇⁴, présente deux inconvénients majeurs :

- 1. Il s'hydrolyse en ion orthophosphate, PO4³⁻, beaucoup moins actif que l'ion pyrophosphate, hydrolyse d'autant plus rapide que le milieu est acide.
- 2. Le complexe qu'il forme avec l'ion Al est très peu soluble aux environs de pH2, et, d'autant moins

que la concentration en H2O2 de la solution augmente.

Ges inconvénients ne sont pas très apparents quand on exploite le procédé avec une productivité relativement faible, c'est-à-dire quand la concentration en "équivalent H2O2" de la solution organique est de 5 à 9 g/litre.

5

10

15

20

25

30

35

En effet, H2O2 est intrinsèquement acide et ses solutions aqueuses ont un pH d'autant plus bas que la concentration est plus élevée ; comme il existe un équilibre de concentration H2O2 entre les solutions organiques oxydées et les solutions aqueuses contenues dans l'oxydeur et l'extracteur, une augmentation de l'équivalent H2O2 de la phase organique entraîne une diminution du pH de la phase aqueuse. Par exemple, un équivalent H₂O₂ de 10 à 12 g/litre en solution organique est en équilibre de concentration avec une solution aqueuse à 650-700g/l dont le pH ne peut être alors qu'inférieur à 3 ; ceci entraîne une hydrolyse accélérée de l'ion pyrophosphate ; et comme ce dernier doit être maintenu en excès (par ajouts éventuels), le pyrophosphate d'aluminium peut précipiter par l'effet conjugué de la concentration H2O2 et du pH. Pratiquement, cette insolubilité du complexe pyrophosphatealuminium apporte les inconvénients suivants.

Dans la colonne d'extraction, et en particulier en pied, là où le peroxyde d'hydrogène est le plus concentré et le pH minimum, on constate la formation de dépôts adhérents de pyrophosphate d'aluminium. Ces dépôts sont notamment présents sur les parois et les regards en verre où ils gènent la visibilité. Les dits dépôts adhérents apparaissent sur les plateaux perforés de la colonne d'abord sur le premier - et, en particulier sur le pourtour des perforations. La présence de ces dépôts réduit le débit de la solution de travail, en entrainant tôt ou tard l'arrêt de l'installation pour le nettoyage des plateaux et des regards de la colonne d'extraction.

En aval de l'extracteur, on remarque l'existence de dépôts adhérents du complexe pyrophosphate-aluminium sur

les vaporisateurs de concentration du peroxyde d'hydrogène par distillation; et il apparaît des floculats dans les bacs de stockage des solutions concentrées de peroxyde d'hydrogène.

De même, en amont de la phase d'extraction, on constate l'apparition de dépôts adhérents sur les parois de l'oxydeur, des échangeurs et réfrigérants placés entre l'oxydeur et l'extracteur. Ces dépôts sont particulièrement préjudiciables sur l'aluminium, car, formés en présence d'une phase aqueuse de H₂O₂ concentrée et acide, ils sont le siège d'une corrosion sous les dépôts, avec formation de criques parfois profondes et graves.

Selon la présente invention, il a été découvert un moyen qui pallie les divers inconvénients du pyrophosphate de sodium. Le perfectionnement au procédé cyclique de production de peroxyde d'hydrogène, comportant une réduction d'un composé quinonique, suivie d'une oxydation en hydroperoxyde, puis enfin, d'une extraction à l'eau fournissant une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène, est constitué par l'introduction lors des phases d'oxydation et d'extraction d'une solution aqueuse contenant un acide organophosphonique.

L'addition d'un acide organophosphonique au cours des phases d'oxydation et d'extraction, apporte une solution extrêmement intéressante, notamment aux problèmes de corrosion.

Car il a été constaté que les complexes des acides organophosphoniques avec l'aluminium en milieu solution de travail sont nettement plus solubles aux environs de pH 1 à 3 que le pyrophosphate d'aluminium. De plus, les acides organophosphoniques se sont révélés être d'excellents stabilisants résistant à l'hydrolyse et à l'oxydation dans les conditions du procédé cyclique. Enfin, ce qui est très important, les dits acides organophosphoniques présentent un coefficient de partage entre l'eau et les solvants de la solution de travail si favorable à l'eau, qu'il n'est pratiquement pas mesurable et

peut être considéré sensiblement comme infini.

5

10

15

20

25

30

35

Parmi les acides organophosphoniques permettant d'obtenir de manière très satisfaisante les résultats attendus, on peut choisir l'acide hydroxy-1 éthane disphosphonique-1;1, l'acide nitrilotriméthylène phosphonique, l'acide éthylène diamino tétraméthylène phosphonique et l'acide diéthylènetriaminopentaméthylène phosphonique. En particulier on peut utiliser des solutions aqueuses d'acide diéthylène triaminopentaméthylène phosphonique. Chaque acide phosphonique peut être mis en oeuvre selon l'invention seul ou associé à un autre des dits acides, ainsi on peut intervenir aux stades des phases d'oxydation et d'extraction par addition d'une solution aqueuse contenant un mélange des acides éthylène diamino tétraméthylène phosphonique et diéthylène triamino pentaméthylènephosphonique. Les acides organophosphoniques peuvent être sous forme libre, de sel de sodium, potassium ou d'ammonium.

Il a été trouvé avantageux d'introduire dans la phase d'oxydation une solution aqueuse contenant une quantité d'acide organo-phosphonique qui peut être comprise entre 0,2 et 10 g/litre, et préférentiellement entre 0,5 et 2 g/litre.

La quantité d'acide organophosphonique présente dans la solution aqueuse ajoutée dans la phase d'extraction peut être comprise entre 100 et 500 mg/litre, et de préférence entre 150 et 250 mg/litre.

Selon une variante de l'invention, la solution aqueuse de traitement des phases d'oxydation et d'extraction peut contenir un acide organophosphonique associé à l'acide nitrique ou à un nitrate alcalin ou d'ammonium.

Il a été considéré comme intéressant que la quantité d'acide nitrique ou de nitrate ajoutée à la solution aqueuse d'acide organo-phosphonique au cours de la phase d'oxydation soit comprise entre 2 et 50 g/litre, de préférence 5 et 20 g/litre.

La quantité d'acide nitrique ou de nitrate ajoutée à la solution aqueuse d'acide organo phosphonique au cours de la phase d'extraction peut être comprise entre 100 et 500 mg/litre et de préférence entre 150 et 250 mg/litre.

Il est donné ci-après des exemples qui illustrent l'invention à titre non limitatif, en mettant en évidence les avantages apportés par l'introduction des acides organophosphoniques dans les phases d'oxydation et d'extraction.

Exemple 1

5

10

15

20

25

30

35

Etude comparative de la solubilité des sels d'aluminium dans le peroxyde d'hydrogène.

On effectue les tests de solubilité selon le mode opératoire suivant : dans une solution aqueuse d'H2O2 pure contenant 16 mg/1. d'ion Al+++, on ajoute une certaine quantité d'acide phosphonique ; la solution ainsi obtenue est maintenue à 50° C et agitée pendant 3 heures, La solution chaude est filtrée sur filtre désignée par la marque commerciale "Millipore" de 1 micron ; l'aluminium est dosé sur le filtrat par spectrométrie d'émission.

Les résultats obtenus avec l'acide pyrophosphorique, l'acide orthophosphorique et l'acide diéthylènetriamino-pentaméthylènephosphonique (D.T.P.P.), sont rassemblés dans le tableau I

Tableau I							
<u>Acide</u>	рH	H ₂ O ₂ a	32 % en	H202_	a 48 % e		
			poids		poids		
Pyrophosphorique							
58,6 mg/1	4	16 m	gA1/1	16 mg	A1/1		
Ħ	2	3,6	n	2	H		
Orthophosphorique	3						
64,5 mg/l	4	16	N	16	11		
11	2	16	n	16	n		
D.T.P.P.							
200 mg/1	4	16	Ħ	16	Ħ		
n	2	16	н	12,5	Ħ		

Dans les cas où la solubilité trouvée correspond à 16 mg Al/1., il faut comprendre que la solubilité réelle du sel d'Al est au moins égale à 16 mg Al/litre.

Ce tableau montre d'autre part que dans la solution d'H₂O₂ à 48 % et à pH 2, la solubilité du complexe D.T.P.P.-Al est plus de six fois supérieure à celle du pyrophosphate d'Al.

Exemple 2

5

10

15

20

25

Coefficient de partage de l'acide diéthylène triaminopentaméthylènephosphonique (D.T.P.P.).

On mesure le coefficient de partage du D.T.P.P. entre la phase aqueuse et la phase organique lors de l'opération d'extraction. On met en équilibre à 25° C un volume d'eau contenant 125 mg/l de D.T.P.P. avec 1,10 et 50 volumes de phase organique; celle-ci étant constituée par un mélange à 50 % en poids d'acétate d'orthométhyl-cyclohexyle et d'une coupe d'hydrocarbure aromatique en C₉ (intervalle d'ébullition 165 - 180° C). Après décantation, on dose le D.T.P.P. dans la phase aqueuse par polarographie selon la méthode connue sous la dénomination méthode Métrom N° A76F.

Quel que soit le rapport de volumes des deux phases, on constate que la concentration du D.T.P.P. reste pratiquement constante dans la phase aqueuse. Le coefficient de partage du D.T.P.P. est, par conséquent, pratiquement infini en faveur de l'eau.

Exemple 3

Vitesse de démixion et formation de mousse.

On a vérifié que l'addition d'acide organophosphonique dans l'eau d'extraction, n'avait pas d'effet
secondaire préjudiciable aux différentes phases d'élaboration de la solution concentrée d'H2O2. Pour des doses de
l'ordre de 100 à 200 mg/l., on n'a noté aucune incidence
des acides organo-phosphonique sur la vitesse de démixtion
des phases organiques et aqueuses après la colonne d'extraction liquide-liquide.

D'autre part, aucune formation de mousse n'a été observée, lors de la distillation sous vide à 80° C d'une solution d'H₂O₂ à 70 %, dans un appareil de distillation à reflux en Pyrex.

Sur la base de ces données et vérifications préliminaires encourageantes, on procède à une expérimentation, à l'échelle pilote, sur un appareil de fabrication d'H₂O₂ simulant le cycle de production industrielle. L'appareil pilote en aluminium de qualité "A 5" est équipé d'une colonne d'extraction en verre munie de plateaux perforés en aluminium "A 5". On exécute un programme d'essais durant une période de 3 mois pendant laquelle l'appareil fonctionne en continu.

Les essais portent sur des séquences de fonctionnement comparées avec une eau d'extraction comportant des additifs différents :

- Pyrophosphate disodique + NO₂H
- D.T.P.P. + NO_3H

15

20

25

30

35

- N T P + NO_3H
- HEDP + NO₃H
- EDTP + NO3H
- N T P : Acide nitrilo-triméthylène-phosphonique
- H E D P : Acide hydroxy 1-éthane-diphosphonique 1-1
- E D T P : Acide éthylène-diamino-tétraméthylènephosphonique.

On maintient constantes les conditions de marche du pilote de manière à pouvoir rendre comparable les résultats avec les différents additifs ; d'autre part, on ajuste le pH de l'eau d'extraction à pH 2,5 dans tous les cas ; l'hydrogénation est également constante et égale à 10 g/l. d'H₂O₂ potentielle. On suit la corrosion de l'aluminium A 5 indirectement par le dosage de l'aluminium.

Les résultats de ces essais sont rassemblés dans le tableau II, les chiffres indiqués représentent la moyenne de résultats issus de contrôles journaliers.

TABLEAU II

1					
Conditions de marche du pilote	Durée	H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ Acidité méq./1	H ₂ O ₂ A1 ⁷⁺⁺ mg/1	Oxydation R ^t %
1. Eau d'extraction - NO ₃ H : 244 mg/1 - P ₂ O ₇ H ₂ Na ₂ : 30 mg/1 - pH : 2,5	35. jours	1,7	5,5	23	89,5
2. <u>Eau d'extraction</u> - NO ₃ H : 197 mg/1 - D T P P : 20 mg/1 - pH : 2,5		1,7	6,0	1,2	89, 5
2 bis. Eau de 1'Oxy- deur 2 x 100 m1/24 h - NO ₃ H : 9,6 g/1 - D T P P : 1 g/1	9 jours	1,8	4	1	94,5
3. Eau d'extraction - NO ₃ H : 197 mg/l - N T P : 20 mg/l - pH : 2,5	10 jours	1,6	7,6	2,2	91,4
4. Eau d'extraction - NO ₃ H : 197 mg/1 - H.E-D P : 20 mg/1 - pH : 2,5	10 jours	1,6	7,0	5,5	89,7
5. <u>Eau d'extraction</u> - NO ₃ H : 197 mg/1 - E D T P : 20 mg/1 - pH : 2,5	10 jours	1,7	5	1,75	88,6

5

10

15

Les résultats du tableau II font apparaître que les acides organo-phosphoniques diminuent la corrosion dans une forte proportion par rapport au pyrophosphate disodique; d'autre part, parmi les 4 acides organophosphoniques testés, les meilleurs résultats ont été obtenus avec le D.T.P.P.

Au cours du déroulement de l'essai 2 avec le D.T.P.P., on introduit dans l'oxydeur (Tableau II, essai 2 bis), une solution stabilisante et passivante contenant 1 g/l. de D.T.P.P. et 9,6 g/l. de NO₃H. Deux additions de 100 ml de cette solution ont été réalisées à 24 heures d'intervalle au début de l'essai qui a duré 9 jours.

Les différents contrôles, effectués durant cet essai 2 bis, montrent que la solution aqueuse d'H₂O₂ a une teneur en aluminium dissous équivalente à celle de l'essai 2 mais on observe par contre un rendement moyen d'oxydation sensiblement amélioré, 94,5 % contre 89,5 %.

Le rendement d'oxydation est définit comme le rapport de 1'H2O2 potentielle contenue dans la solution de travail à la sortie de l'oxydeur sur 1'H2O2 potentielle contenue dans la solution de travail à l'entrée de l'oxydeur; ce rapport est exprimé en pourcent.

REVENDICATIONS

1. Procédé cyclique de production de peroxyde d'hydrogène comportant une réduction d'un composé quinonique, suivie d'une oxydation en hydroperoxyde, puis enfin d'une extraction à l'eau fournissant une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène caractérisé en ce que l'on introduit lors des phases d'oxydation et d'extraction, une solution aqueuse contenant un acide organophosphonique.

5

10

20

25

30

- 2. Procédé cyclique de production de peroxyde d'hydrogène selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'acide organophosphonique est choisi parmi les acide hydroxy-l éthane diphosphonique-l,l, nitrilotriméthylènephosphonique, éthylène diamino tétraméthylènephosphonique et diéthylène triamino pentaméthylènephosphonique.
- 3. Procédé cyclique de production de peroxyde
 15 d'hydrogène selon la revendication l, caractérisé en ce que
 l'acide organophosphonique est l'acide diéthylène triamino
 pentaméthylènephosphonique.
 - 4. Procédé cyclique de production de peroxyde d'hydrogène selon une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la selution aqueus: contient un mélange d'acides organophosphoniques.
 - 5. Procédé cyclique de production de peroxyde d'hydrogène selon une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la solution aqueuse introduite au cours de la phase d'oxydation contient une quantité d'acide organo-phosphonique comprise entre 0,2 et 10 g/litre, de préférence entre 0,5 et 2 g/litre.
 - 6. Procédé cyclique de production de peroxyde d'hydrogène selon une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la solution aqueuse introduite dans la phase d'extraction contient entre 100 est 500 mg/litre d'acide organophosphonique et de préférence entre 150 et 250 mg/litre.
- 7. Procédé cyclique de production de peroxyde
 35 d'hydrogène selon une quelconque des revendications l à 6,
 caractérisé en ce que dans la solution aqueuse introduite
 dans les phases d'oxydation et d'extraction, l'acide orga-

nophosphonique est associé à l'acide nitrique ou un nitrate alcalin ou d'ammonium.

- 8. Procédé cyclique de production de peroxyde d'hydrogène selon la revendication 7, caractérisé en ce que la quantité d'acide nitrique ou de nitrate ajoutée à la solution aqueuse d'acide organo-phosphonique, introduite au cours de la phase d'oxydation, est comprise entre 2 et 50 g/litre, de préférence entre 5 et 20 g/litre.
- 9. Procédé cyclique de production de peroxyde
 10 d'hydrogène selon une des revendications 7 ou 8, caractérisé en ce que la quantité d'acide nitrique ou de nitrate ajoutée à la solution aqueuse d'acide organo-phosphonique, introduite au cours de la phase d'extraction, est comprise entre 100 et 500 mg/litre, de préférence entre 150 et 250 mg/litre.



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 80 40 1834

				E.F	80 40 183
		DERES COMME PERTINEN	TS	CLASSEM! DEMANDE	INT DE LA
Catégorie	Citation du document avec in pertinentes	dication, en cas de besoin, des parties	Revendica- tion concernée		(int. Ot.4)
A	FR - A - 2 061	269 (DEGUSSA)	CONCENTER	C. 01	B 15/023
A	US - A - 2 935	381 (DARBEE)			
A	US - A - 3 499	842 (CARLSON)			
A	GB - A - 927 61	17 (HENKEL)			
A	<u>US - A - 2 537</u> & FR - A - 1 02	516 (DAWSEY) 25 798.		DOMAINES RECHERCH	TECHNIQUES ES (Int. Cl.3)
		·		C 01	B 15/023 15/013 15/00
			·	CATEGORIE DOCUMENT X: particulièren A: arrière-plan O: divulgation r P: document in T: théorie ou pr de l'inventior E: demande fai D: document cit la demande L: document cit raisons	s cites nent pertinent technologique * ion-écrite tercalaire incipe à la base n sant interférence de dans de pour d'autres
Lieu de la r		che a été établi pour toutes les revendication		document co	rrespondant
_, vu ia i		Date d'achèvement de la recherche	Examinateu	ır	
	La. Haye	17-02-1981	1	BELLING	1

more >>

Cyclic process for the production of hydrogen peroxide.

Publication number: EP0032338 (A1) Also published as: Publication date: 1981-07-22 EP0032338 (B1) Inventor(s): THIRION PIERRE EP0032338 (B2) Applicant(s): **OXYSYNTHESE [FR]** US4606905 (A) Classification: TR20862 (A) - international: C01B15/013; C01B15/023; C01B15/00; (IPC1-7): C01B15/023 OA6721 (A) - European: C01B15/013: C01B15/023 **Application number: EP19800401834 19801219** more >> Priority number(s): FR19800000707 19800114 Cited documents: FR1025798 (A) FR2061269 (A5) US2537516 (A) US2935381 (A) US3499842 (A)

Abstract of EP 0032338 (A1)

La présente invention concerne un procédé cyclique de production de peroxyde d'hydrogène comportant une réduction d'un composé quinonique, suivie d'une oxydation en hydroperoxyde, puis enfin une extraction à l'eau fournissant une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène. Selon le procédé on introduit lors des phases d'oxydation et d'extraction, une solution aqueuse contenant un acide organophosphonique, tel l'acide diéthylène triamino penteméthylènephosphonique. L'acide organophosphonique peut éventuellement être associé à l'acide nitrique ou un nitrate. Ce perfectionnement du procédé diminue la corrosion lors des phases d'oxydation et d'extraction, et exerce une influence sur le rendement d'oxydation.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide